

2

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

50671

Patent dodatkowy
do patentu _____

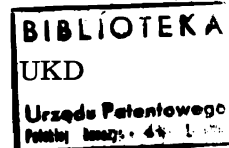
Kl. 12 o, 26/01

Zgłoszono: 6.I.1964 (P 103 405)

Pierwszeństwo: _____

MKP C-88 g

C07f 9/16



Opublikowano: 19.III.1966

Twórca wynalazku: mgr inż. Bohdan Śledziński

Właściciel patentu: Instytut Przemysłu Organicznego, Warszawa (Polska)

Sposób wytwarzania estru 0,0-dwumetylo-S- (1,2-dwukarboetoksyetylowego) kwasu dwutiofosforowego

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania estru 0,0-dwumetylo-S-(1,2-dwukarboetoksyetylowego) kwasu dwutiofosforowego, cennego środka ochrony roślin.

Ester 0,0-dwumetylo-S-(1,2-dwukarboetoksyetylowy) kwasu dwutiofosforowego jest substancją czynną wielu preparatów znanych między innymi pod nazwą handlową Malation, Malathon, Preparat 4049, Karbofos, które są insektycydami o bardzo dobrych właściwościach. Preparaty te wykazują wysoką skuteczność w zwalczaniu ponad 75 szkodników upraw zbożowych, warzywnictwa, chmielarstwa, sadownictwa, szkółkarstwa i kwiaciarstwa oraz charakteryzują się bardzo małą toksycznością w stosunku do organizmów stałocieplnych.

Według znanych sposobów ester 0,0-dwumetylo-S-(1,2-dwukarboetoksyetylowego) kwasu dwutiofosforowego otrzymuje się na drodze reakcji kwasu 0,0-dwumetylodwutiofosforowego z estrem dwuetylowym kwasu maleinowego (Cassaday J. T. opis patentowy Stanów Zjednoczonych Ameryki nr 2578652; Mielnikow N. N. Szwarcowa-Szylowska K. D. ŻOCH 23, 1352, 1953).

Reakcja przebiega w temperaturze 60–80°C, w obecności alkaliów lub zasad organicznych jako katalizatorów, w ciągu 12–24 godzin (Johnson G. A. i in. J. econ. Ent. 45, 279 (1952) oraz w obecności hydrochinonu jako inhibitora poli-

2

meryzacji estru dwuetylowego kwasu maleinowego. Wydajność procesu 50–90%.

Uproszczony sposób opisał G. Matolcsy (Magyar Kem. Folyarat 60, 347, 1954, angielski opis patentowy nr 794594).

Istotą tego sposobu jest połączenie w jeden proces reakcji otrzymywania kwasu 0,0-dwumetylodwutiofosforowego oraz reakcji otrzymywania estru 0,0-dwumetylo-S-(1,2-dwukarboetoksyetylowego) kwasu dwutiofosforowego. Pięciosiarczek fosforu zawieszony w estrze dwuetylowym kwasu maleinowego reaguje z wprowadzonym metanolem, tworząc kwas 0,0-dwumetylodwutiofosforowy, który przyłączając się do estru dwuetylowego kwasu maleinowego powoduje powstawanie estru 0,0-dwumetylo-S-(1,2-dwukarboetoksyetylowego) kwasu dwutiofosforowego. Proces przebiega w temperaturze 60–88°C, w czasie około 6 godzin. Wydajność około 70%.

Sposób Mielnikowa, Cassady'a i innych zapewnia wprawdzie dobrą wydajność, ale jest długotrwały i wymaga wytworzenia uprzednio estru dwuetylowego kwasu maleinowego oraz kwasu 0,0-dwumetylodwutiofosforowego. Bardziej ekonomiczny jest wymieniony sposób który opisał Matolcsy, eliminujący odrębne stadium wytwarzania kwasu 0,0-dwumetylodwutiofosforowego. Niedogodnością tego sposobu jest występująca często niekontrolowana egzotermiczna reakcja między

pięciosiarczkiem fosforu a estrem dwuetylowym kwasu maleinowego.

Zarówno pierwszy jak i drugi sposób wymaga stosowania jako półproduktu estru dwuetylowego kwasu maleinowego. Wytwarzanie estru dwuetylowego kwasu maleinowego jest procesem czasochłonnym i wymagającym operowania znacznymi objętościami rozpuszczalników. Według na przykład V. M. Mitchovitchá (Bull. de la Soc. Chem. IV 1661 (1937) 1 mol kwasu maleinowego estryfikuje się etanolem użytym w ilości 6 moli, w obecności kwasu siarkowego jako katalizatora, usuwając wydzielającą się wodę drogą destylacji azeotropowej.

Jako czynnik azeotropujący używa się toluen w ilości 350 ml. Według J. Klabaná, S. Hudecek (Collection Czechoslov. Chem. Comm. 25, 2307, 1960 r.) estryfikacja 1 mola bezwodnika kwasu maleinowego etanolem użytym w ilości 3 mole zachodzi w obecności kwasu toluenosulfonowego jako katalizatora. Wydzielającą się wodę odprowadza się azeotropowo przy użyciu 976 ml benzenu.

Dla ponownego wykorzystania rozpuszczalników w pierwszym z wymienionych sposobów należy mieszaninę toluen — etanol — woda osuszać węglanem potasowym. W drugim sposobie mieszaninę benzen — etanol — woda należy rozdestylować na kolumnie wielopółkowej. Te wtórne operacje przy operowaniu znacznymi ilościami rozpuszczalników znacznie podwyższają koszty i utrudniają proces wytwarzania.

Wytwarzanie estru 0,0-dwumetylo-S-(1,2-dwukarboetoksyetylowego) kwasu dwutiofosforowego oraz wytwarzanie substratu, estru dwuetylowego kwasu maleinowego, według znanych sposobów jest więc bardzo pracochłonne, wymagające szeregu operacji technologicznych oraz mało ekonomiczne.

Sposób według wynalazku eliminuje wymienione niedogodności. Polega on na estryfikacji bezwodnika S-(0,0-dwumetylodwutiofosforylo) bursztynowego alkoholem etylowym wobec kwasu siarkowego jako katalizatora. Bezwodnik S-(0,0-dwumetylodwutiofosforylo) bursztynowy utworzony z 1 mola bezwodnika maleinowego oraz 1,1 mola kwasu 0,0-dwumetylodwutiofosforowego poddaje się estryfikacji 3 molami alkoholu etylowego w obecności 1 ml stężonego kwasu siarkowego oraz 200 ml czynnika zeotropującego np. chloroformu. Reakcja przebiega zgodnie ze schematem przedstawionym na rysunku.

W sposobie według wynalazku, bezwodnika S-(0,0-dwumetylodwutiofosforylo) bursztynowego, który powstaje w wyniku reakcji kwasu 0,0-dwumetylodwutiofosforowego z bezwodnikiem maleinowym, nie wyodrębnia się z mieszaniny porakcyjnej i estryfikuje alkoholem etylowym wobec katalizatora. Powstającą wodę usuwa się z układu reagującego na drodze destylacji azeotropowej, przy czym jako czynniki azeotropujące stosuje się chlorowcowęglowodory np. chloroform względnie węglowodory aromatyczne.

Proces estryfikacji przebiega w temperaturze 65—70°C w przypadku użycia chloroformu jako czynnika azeotropującego przy czym temperatura

par destylatu wynosi 55—59°C. Przy użyciu innych czynników azeotropujących temperatura estryfikacji nie powinna przekraczać zakresu 50°—100°C.

W sposobie według wynalazku łączy się wytwarzanie bezwodnika S-(0,0-dwumetylodwutiofosforylo) bursztynowego z reakcją estryfikacji tego związku alkoholem etylowym w jeden, znacznie wskutek tego uproszczony proces technologiczny. Osiągnięto także znaczne skrócenie czasu otrzymywania estru 0,0-dwumetylo-S-(1,2-dwukarboetoksyetylowego) kwasu dwutiofosforowego do około 5 godzin oraz zmniejszenie jednocześnie zużycia surowców, szczególnie rozpuszczalników.

Sposób według wynalazku wyjaśniają bliżej poniższe przykłady.

Przykład I. Do kolby o pojemności 1 litra z czterema tubusami, zaopatrzonej w termometr, mieszadło, wkraplacz, nasadkę destylacyjną umożliwiającą rozdzielanie i powrót dolnej warstwy destylatu, wprowadza się 98 g (1 mol) bezwodnika maleinowego, 138 g (3 mole) alkoholu etylowego oraz 200 ml chloroformu. Mieszając podgrzewa się zawartość kolby do chwili rozpuszczenia bezwodnika, po czym w temperaturze 60°C wkrapla się 174 g (1,1 mola) kwasu 0,0-dwumetylodwutiofosforowego.

Reakcja jest egzotermiczna i dlatego kolbę chłodzi się wodą. Następnie podwyższa się temperaturę do łagodnego wrzenia cieczy i powoli porcjami wprowadza 1 ml stężonego kwasu siarkowego. Temperatura wrzenia mieszaniny ulega obniżeniu o kilka stopni C. Destylat o temperaturze wrzenia 55°C rozdziela się na dwie warstwy, z których górna stanowiąca głównie wodę może być odprowadzona na zewnątrz, zaś dolna zawierająca chloroform i etanol jest zwracana do reaktora w sposób ciągły.

Po upływie około 4 godzin całkowita ilość wody zostaje usunięta, a temperatura wrzenia destylatu podwyższa się do 59°C. Zawartość kolby ochładza się i zubożętnia, przez wymieszanie z 200 ml 10% roztworu wodnego węglanu sodowego. Dolną organiczną warstwę oddziela się, myje 200 ml wody i po ponownym oddzieleniu suszy bezwodnym siarczanem sodowym. Po oddestylowaniu chloroformu otrzymuje się 330 g produktu barwy jasno-

$$[n_D^{25} = 1.497 \text{ i zawartości około } 90\%$$
 estru 0,0-dwumetylo-S-(1,2-dwukarboetoksyetylowego) kwasu dwutiofosforowego. Wydajność około 90% w stosunku do bezwodnika maleinowego.

Przykład II. Do kolby wprowadza się 222 g (1 mol) technicznego pięciosiarczku fosforu oraz 200 ml. chloroformu. Podczas energicznego mieszania w temperaturze 50°C wkrapla się 128 g (4 mole) alkoholu metylowego. Dla sprawnego przeprowadzenia procesu kolbę chłodzi się wodą. Po wkropleniu metanolu miesza się jeszcze zawartość kolby przez pewien czas, do całkowitego usunięcia siarkowodoru. Mieszaninę ochładza się i filtruje przez warstwę filcu. Do suchej kolby z wyposażeniem jak w przykładzie I wprowadza się 138 g (1,4 mola) bezwodnika maleinowego oraz 193 g (4,2 mola) alkoholu etylowego.

Mieszając podgrzewa się zawartość kolby do

W ciągu około 4 godzin całkowita ilość wody zostaje odprowadzona z układu reagującego. Zawartość kolby ochładza się i zobojętnia przez wymieszanie z 300 ml. 10%-go wodnego roztworu węglanu sodowego. Po oddzieleniu warstwy organicznej przemyma się 300 ml wody i suszy bezwodnym siarczanem sodowym. Po oddestylowaniu chloroformu otrzymuje się 520 g produktu technicznego zawierającego około 70% estru 0,0-dwumetylo-S-(1,2-dwukarboetoksetylowego) kwasu dwutiofosforowego, o n_D^{25} — 1,4980. Wydajność 82% w stosunku do bezwodnika maleinowego.

1. Sposób wytwarzania estru 0,0-dwumetylo-S-(1,2-dwukarboetoksyetylowego) kwasu dwutiofosforowego, **znamienny tym**, że działa się kwasem 0,0-dwumetylodwutiofosforowym na bezwodnik maleinowy, po czym otrzymany bezwodnik S-(0,0-dwumetylodwutiofosforylo)-bursztynowy, bez wyodrębniania go ze środowiska reakcyjnego poddaje się estryfikacji alkoholem etylowym w obecności kwasu siarkowego jako katalizatora przy równoczesnym usuwaniu wody na drodze destylacji azeotropowej przy zastosowaniu jako czynnika azeotropującego chlorowcopochodnych węglowodorów zwłaszcza chloroformu lub węglowodorów aromatycznych.
2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że bezwodnik S-(0,0-dwumetylodwutiofosforylo)bursztynowy otrzymany z 1 mola bezwodnika maleinowego oraz 1,1 mola kwasu 0,0-dwumetylodwutiofosforowego estryfikuje się 3 molami alkoholu etylowego w obecności stężonego kwasu siarkowego w temperaturze 50°—100° C w zależności od rodzaju czynnika azeotropującego.

